

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/045289 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/90, 47/24**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2003/012768**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. November 2003 (14.11.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
102 53 583.3 15. November 2002 (15.11.2002) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).**
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **TORMO I BLASCO, Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach (DE). GROTE, Thomas [DE/DE]; Im Höhnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschifftring 22c, 68782 Brühl (DE).**
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).**
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

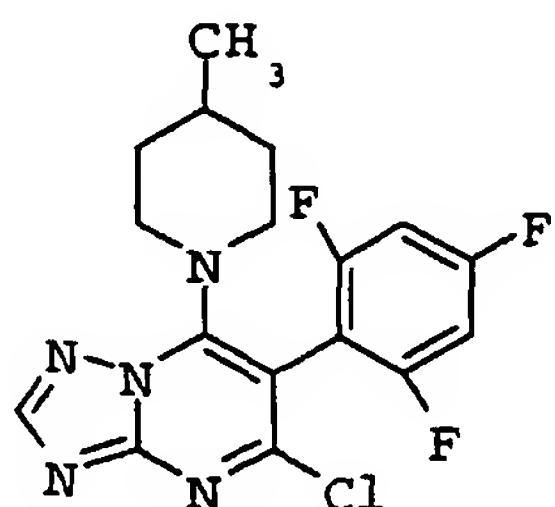
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

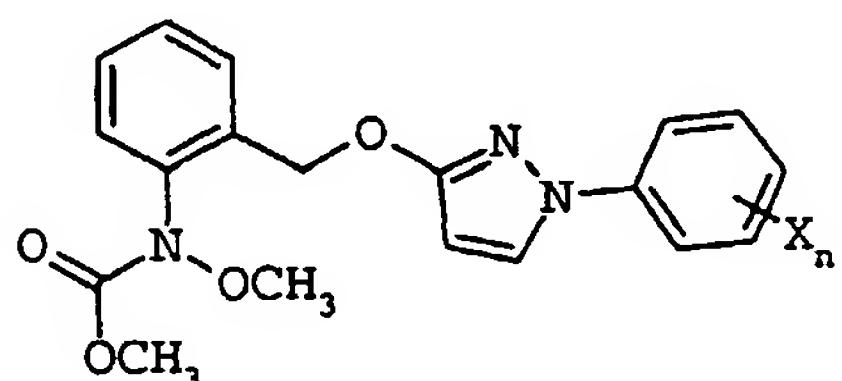
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to fungicidal mixtures containing A) the triazolo[4,1-f][1,2,4]pyrimidine derivative of formula (I), and B) carbamates of formula (II) wherein n represents 1 or 2, and X represents halogen, alkyl and halogenalkyl - the radicals X can differ from each other when n represents 2 in a synergistically effective quantity. The invention also relates to methods for controlling pathogenic fungi using mixtures of compounds I and II, to agents containing the same, and to the use of said compounds I and II for producing such mixtures.

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend A) das Triazolo[4,1-f][1,2,4]pyrimidin-Derivat der Formel I, (Formel I) und B) Carbamate der Formel II, (Formel II) in der n für 1 oder 2 steht und X Halogen, Alkyl und Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n für 2 steht, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.

WO 2004/045289 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Fungizide Mischungen

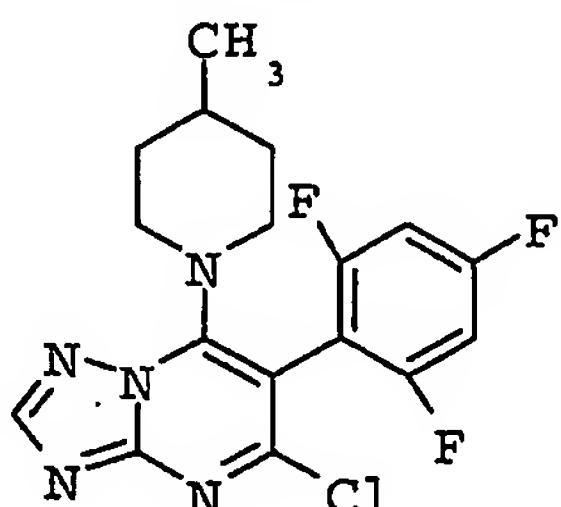
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I,

10



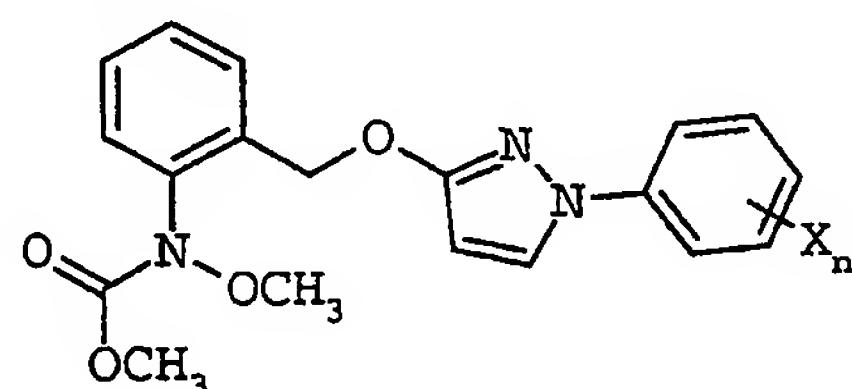
I

15

und

20 B) Carbamate der Formel II,

25



II

in der n für 1 oder 2 steht und X Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₂-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

30

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindung der Formel I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Carbamate der Formel II gehören zu der Klasse der Strobilurin-Wirkstoffe. Ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls bekannt (WO 93/15046 und WO 96/01256).

2

Mischungen von Triazolopyrimidinen mit Strobilurinderivaten sind allgemein aus EP-A 988 790 bekannt. Die Verbindungen I und II sind von der allgemeinen Offenbarung dieser Schrift umfasst, jedoch sind weder das Triazolopyrimidin der Formel I, noch

5 Carbamate der Formel II in EP-A 988 790 erwähnt.

Mischungen der Carbamate II mit anderen Wirkstoffen sind ebenfalls bekannt (WO 97/40673, WO 97/40676, WO 97/40684).

10 Die fungizide Wirkung der bekannten Mischungen kann nicht immer restlos befriedigen. Beispielsweise sind die aus EP-A 988 790 bekannten Triazolopyrimidin-Wirkstoffe zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten nur unzureichend geeignet. Auch die Wirkung der Carbamate II gegen Oomyceten entspricht
15 nicht den heutigen Anforderungen.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei
20 verringelter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze, insbesondere gegen solche aus der Klasse der Oomyceten, aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es
25 wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen,
als mit den Einzelverbindungen allein.

30 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, wirken synergistisch und zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen,
35 insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

40 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

3

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zukkerrohr, *Venturia inaequalis* an Äpfeln, *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Mycosphaerella*-Arten an Bananen, Erdnüssen und Getreide, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara viticola* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

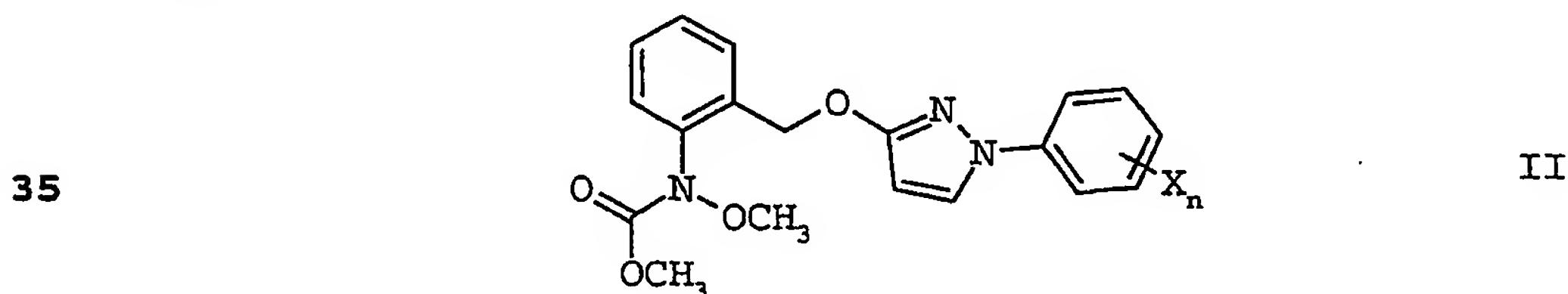
Die erfindungsgemäßen Mischungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten und insbesondere von *Phytophthora infestans* an verschiedenen Gemüsepflanzen und *Plasmopara viticola* an Reben besonders geeignet.

Daneben eignen sie sich besonders vorteilhaft zur Bekämpfung von echten und falschen Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben.

25

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Formel II repräsentiert insbesondere Carbamate, in denen die Kombination der Substituenten einer Zeile der folgenden Tabelle entspricht:



40

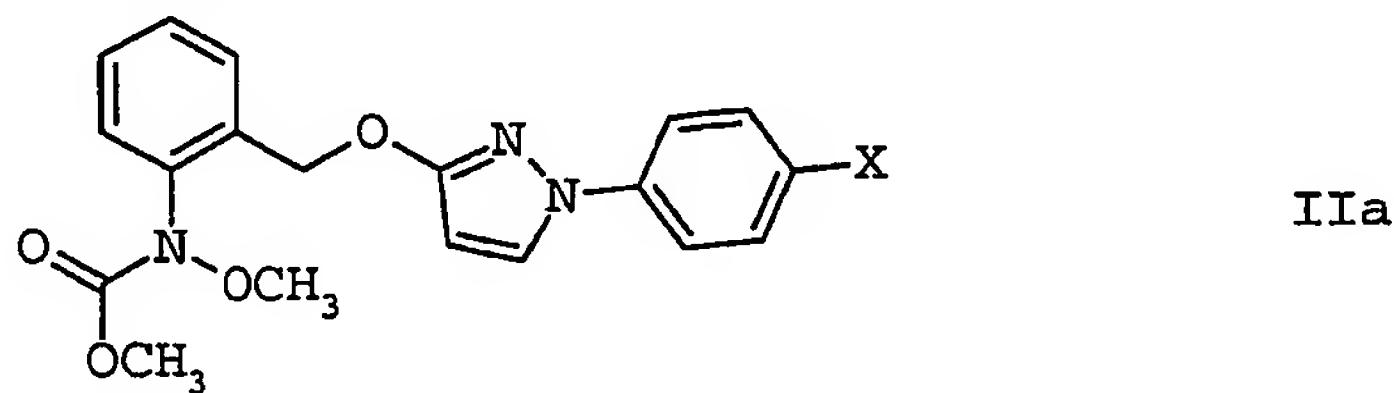
Nr.	X _n
II-1	2-F
II-2	3-F
II-3	4-F
II-4	2-Cl
II-5	3-Cl
II-6	4-Cl
II-7	2-Br

45

Nr.	X _n
II-8	3-Br
II-9	4-Br
II-10	2-CH ₃
II-11	3-CH ₃
II-12	4-CH ₃
II-13	2-CF ₃
II-14	3-CF ₃
II-15	4-CF ₃
II-16	2,4-F ₂
II-17	2,4-Cl ₂
II-18	3,4-Cl ₂
II-19	2-Cl, 4-CH ₃
II-20	3-Cl, 4-CH ₃

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X Fluor, Chlor oder Methyl bedeutet und in para-Stellung steht; diese Verbindungen werden durch die Formel IIa beschrieben:

25



30

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, in der X für Fluor, Chlor, Methyl oder Trifluormethyl steht. Besonders bevorzugt werden die Verbindungen II-3, II-6, II-12 und II-17, insbesondere II-6 (common name: Pyraclostrobin).

35

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

40

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

45

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoësäure, Zimtsäure, Oxalsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure oder 2-Acetoxybenzoesäure.

5

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die 10 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinnentiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

15 Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

20 Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, insbesondere 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 angewendet.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor 25 allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindung I bei 1 g bis 30 1 kg/ha, vorzugsweise 10 bis 900 g/ha, insbesondere 20 bis 750 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 1 g bis 1 kg/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 35 500 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 0,1 bis 40 200 g/100 kg, insbesondere 1 bis 100 g/100 kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden 45 vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

6

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, 5 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der 10 erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgier- 15 mitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfaktionen), Alkohole (z.B. 20 Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- 25 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerde, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und 30 Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenol- 35 sulfonsäure, Dibutynaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der 40 Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkyl-arylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, 45 ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes

Polyoxypropylen, Laurylalkoholpoly-glykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen,
5 Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfaktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.
- 15 Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
20 granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerde, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussenschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.
- 30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

- 35 Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.
- B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
45 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

- C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- D) Emulsionen (EW, EO)
40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- E) Suspensionen (SC, OD)
20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.
- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)
50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
2. Produkte für die Direktapplikation
- H) Stäube (DP)
5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.
- I) Granulate (GR, FG, GG, MG)
0.5 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

5

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln,

10 Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

15

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als

20 solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung

25 mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff

35 ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der 40 Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel werden üblicherweise zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der 45 entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid

10

wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze
5 erfolgen.

Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ
10 sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion
in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulga-
tor aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration
15 mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen
Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungs-
grade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wurde nach der Formel von
20 Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
25 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-)
Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-
ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei
30 einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen
Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden
nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermit-
35 telt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandel-
40 ten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen
A und B in den Konzentrationen a und b
x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kon-
trolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kon-
45 trolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

11

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 70 % Cyclohexanon, 20 % Benetzungsmittel und 10 % Emulgiermittel. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inkuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24° C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30° C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

20 Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Versuch Nr.	Wirkstoff	Konzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
25 1	Kontrolle (unbehandelt)	(70 % Befall)	-
25 2	I	4 1 0,25	29 0 0
30 3	II-6 (Pyraclostrobin)	1	29

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

Versuch Nr.	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
35 4	I + II-6 4 + 1 ppm 4 : 1	100	49
40 5	I + III-6 1 + 1 ppm 1 : 1	100	29
6	I + III-6 0,25 + 1 ppm 1 : 4	100	29

45

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

12

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad der erfindungsgemäßen Mischungen in allen Mischungsverhältnissen deutlich höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

5

10

15

20

25

30

35

40

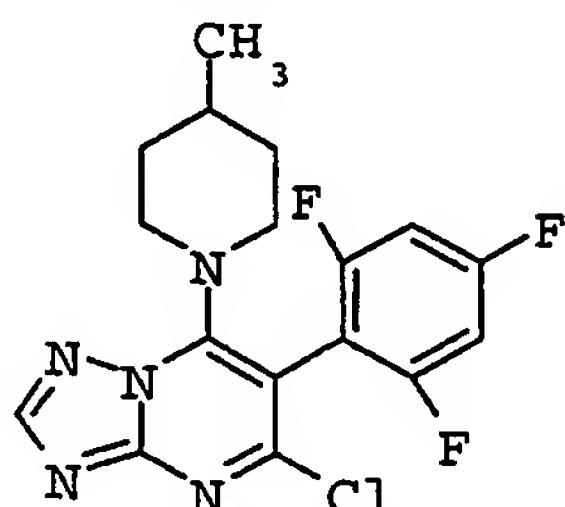
45

Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5 A) das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I,

10



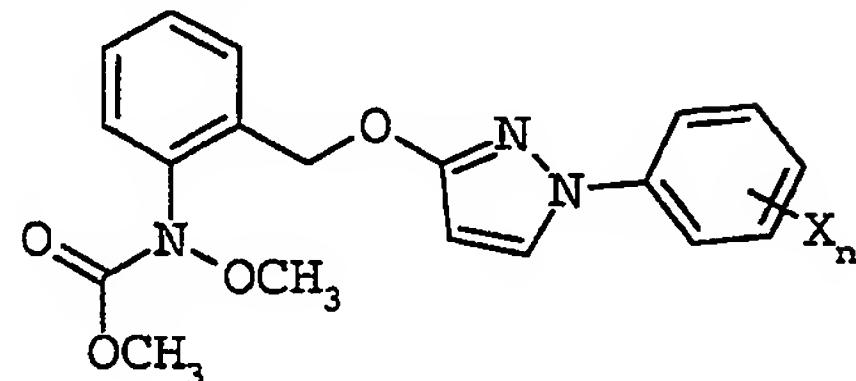
I

und

15

B) Carbamate der Formel II,

20



II

25

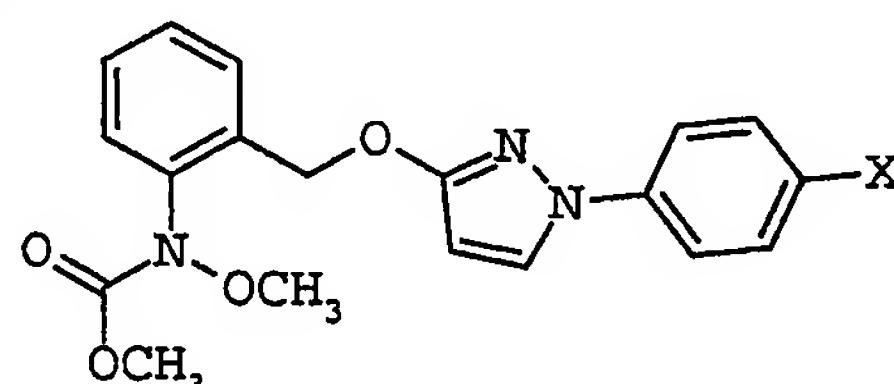
in der n für 1 oder 2 steht und X Halogen, C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₂-Halogenalkyl bedeutet, wobei die Reste X verschieden sein können, wenn n für 2 steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

30

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, wobei das Carbamat II der Formel IIa,

35



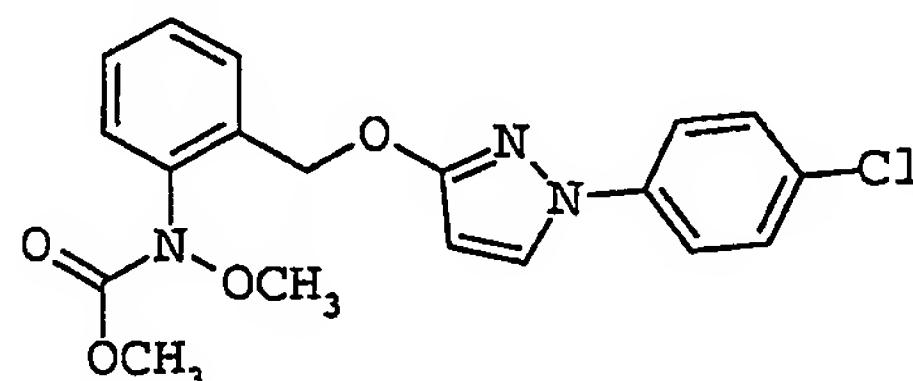
IIa

in der X für Fluor, Chlor oder Methyl steht, entspricht.

40

3. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 oder 2 enthaltend als Carbamat II die Verbindung II-6.

45



II-6

14

4. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des Triazolopyrimidins I zu den Carbamaten der Formel II 100:1 bis 1:100 beträgt.
- 5 5. Fungizide Mittel, enthaltend die fungiziden Mischungen gemäß der Ansprüche 1 bis 4 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
6. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen,
10 dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit dem Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I gemäß Anspruch 1 und Carbamaten der Formel II gemäß der Ansprüche 1 bis 3 oder den Mitteln gemäß Anspruch 5 behandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
20 das Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I gemäß Anspruch 1 und Carbamate der Formel II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,
25 dass man die Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 in einer Menge von 5 g/ha bis 2000 g/ha aufwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß
30 man die Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.
10. Saatgut, enthaltend die Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg.
11. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur
35 Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A01N43/90 A01N47/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 29 March 2000 (2000-03-29) cited in the application das ganze dokument ---	1-11
A	WO 96/01256 A (BASF AG) 18 January 1996 (1996-01-18) cited in the application das ganze Dokument ---	1-11
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application das ganze Dokument ---	1-11 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 April 2004

Date of mailing of the international search report

06/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12768

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 824 705 A (BERND MUELLER ET AL.) 20 October 1998 (1998-10-20) & WO 93/15046 A 5 August 1993 (1993-08-05) cited in the application -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12768

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 988790	A	29-03-2000	AT DE DE DK EP PT SI	240648 T 69908052 D1 69908052 T2 988790 T3 0988790 A1 988790 T 988790 T1		15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 31-10-2003 31-10-2003
WO 9601256	A	18-01-1996	DE AT AU AU BG BG BR CA CN CN CZ DE DK WO EP ES FI HU IL JP NO NZ PL PL RU SK US US	4423612 A1 171165 T 685299 B2 2922295 A 63081 B1 101198 A 9508242 A 2194503 A1 1308065 A 1154692 A ,B 9700037 A3 59503648 D1 804421 T3 9601256 A1 0804421 A1 2123264 T3 970067 A 77510 A2 114390 A 10504810 T 970042 A 289391 A 318100 A1 186501 B1 2151142 C1 1797 A3 6054592 A 5869517 A		11-01-1996 15-10-1998 15-01-1998 25-01-1996 30-03-2001 30-01-1998 30-09-1997 18-01-1996 15-08-2001 16-07-1997 17-06-1998 22-10-1998 01-03-1999 18-01-1996 05-11-1997 01-01-1999 05-03-1997 28-05-1998 28-01-2001 12-05-1998 05-03-1997 28-10-1999 12-05-1997 30-01-2004 20-06-2000 08-07-1998 25-04-2000 09-02-1999
WO 9846607	A	22-10-1998	AT AU DE DE DK EP ES GR PT WO ZA	202779 T 6576898 A 69801048 D1 69801048 T2 975634 T3 0975634 A1 2160408 T3 3036714 T3 975634 T 9846607 A1 9803055 A		15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 14-03-2002 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 31-12-2001 28-12-2001 22-10-1998 11-10-1999
US 5824705	A	20-10-1998	DE DE DE DE AT AU AU AU AU	4234081 A1 4234028 A1 4234012 A1 4234067 A1 165818 T 671974 B2 3351493 A 680592 B2 5246596 A		14-04-1994 14-04-1994 14-04-1994 14-04-1994 15-05-1998 19-09-1996 01-09-1993 31-07-1997 25-07-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5824705	A	BR 9305817 A	26-12-1995
		CA 2127110 A1	05-08-1993
		CZ 9401785 A3	15-02-1995
		DE 59308508 D1	10-06-1998
		DK 624155 T3	02-06-1998
		WO 9315046 A1	05-08-1993
		EP 0624155 A1	17-11-1994
		ES 2116436 T3	16-07-1998
		FI 943523 A	27-07-1994
		HU 69026 A2	28-08-1995
		IL 104489 A	21-04-2002
		JP 7502747 T	23-03-1995
		NO 942814 A	28-07-1994
		NZ 246603 A	28-10-1996
		RU 2129118 C1	20-04-1999
		SK 90794 A3	10-05-1995
		US 5981532 A	09-11-1999
		US 6075148 A	13-06-2000
		US 6252083 B1	26-06-2001
		ZA 9300604 A	28-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/12768

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 A01N43/90 A01N47/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 29. März 2000 (2000-03-29) in der Anmeldung erwähnt das ganze dokument ---	1-11
A	WO 96/01256 A (BASF AG) 18. Januar 1996 (1996-01-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-11
A	WO 98/46607 A (AMERICAN CYANAMID COMPANY) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
23. April 2004	06/05/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Fort, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/12768

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 824 705 A (BERND MUELLER ET AL.) 20. Oktober 1998 (1998-10-20) & WO 93/15046 A 5. August 1993 (1993-08-05) in der Anmeldung erwähnt -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
PCT/EP 03/12768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 988790	A	29-03-2000	AT DE DE DK EP PT SI	240648 T 69908052 D1 69908052 T2 988790 T3 0988790 A1 988790 T 988790 T1		15-06-2003 26-06-2003 27-11-2003 22-09-2003 29-03-2000 31-10-2003 31-10-2003
WO 9601256	A	18-01-1996	DE AT AU AU BG BG BR CA CN CN CZ DE DK WO EP ES FI HU IL JP NO NZ PL PL RU SK US US	4423612 A1 171165 T 685299 B2 2922295 A 63081 B1 101198 A 9508242 A 2194503 A1 1308065 A 1154692 A ,B 9700037 A3 59503648 D1 804421 T3 9601256 A1 0804421 A1 2123264 T3 970067 A 77510 A2 114390 A 10504810 T 970042 A 289391 A 318100 A1 186501 B1 2151142 C1 1797 A3 6054592 A 5869517 A		11-01-1996 15-10-1998 15-01-1998 25-01-1996 30-03-2001 30-01-1998 30-09-1997 18-01-1996 15-08-2001 16-07-1997 17-06-1998 22-10-1998 01-03-1999 18-01-1996 05-11-1997 01-01-1999 05-03-1997 28-05-1998 28-01-2001 12-05-1998 05-03-1997 28-10-1999 12-05-1997 30-01-2004 20-06-2000 08-07-1998 25-04-2000 09-02-1999
WO 9846607	A	22-10-1998	AT AU DE DE DK EP ES GR PT WO ZA	202779 T 6576898 A 69801048 D1 69801048 T2 975634 T3 0975634 A1 2160408 T3 3036714 T3 975634 T 9846607 A1 9803055 A		15-07-2001 11-11-1998 09-08-2001 14-03-2002 24-09-2001 02-02-2000 01-11-2001 31-12-2001 28-12-2001 22-10-1998 11-10-1999
US 5824705	A	20-10-1998	DE DE DE DE AT AU AU AU AU	4234081 A1 4234028 A1 4234012 A1 4234067 A1 165818 T 671974 B2 3351493 A 680592 B2 5246596 A		14-04-1994 14-04-1994 14-04-1994 14-04-1994 15-05-1998 19-09-1996 01-09-1993 31-07-1997 25-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
PCT/EP 03/12768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5824705	A	BR 9305817 A	26-12-1995
		CA 2127110 A1	05-08-1993
		CZ 9401785 A3	15-02-1995
		DE 59308508 D1	10-06-1998
		DK 624155 T3	02-06-1998
		WO 9315046 A1	05-08-1993
		EP 0624155 A1	17-11-1994
		ES 2116436 T3	16-07-1998
		FI 943523 A	27-07-1994
		HU 69026 A2	28-08-1995
		IL 104489 A	21-04-2002
		JP 7502747 T	23-03-1995
		NO 942814 A	28-07-1994
		NZ 246603 A	28-10-1996
		RU 2129118 C1	20-04-1999
		SK 90794 A3	10-05-1995
		US 5981532 A	09-11-1999
		US 6075148 A	13-06-2000
		US 6252083 B1	26-06-2001
		ZA 9300604 A	28-07-1994